

## АНАЛИЗ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ – ОСНОВА КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА СТАЛИ И СПЛАВОВ

*К.В.Григорович, П.В.Красовский, А.С.Трушникова*  
Институт Metallургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН  
*grigorov@ultra.imet.ac.ru*

Поступила в редакцию 18 февраля 2002 г.

Предложен обзор методов анализа чистоты стали по неметаллическим включениям. Рассмотрена проблема взаимной согласованности результатов, полученных методами химического анализа электрохимически осажденных включений, микрорентгеноспектрального анализа, количественной металлографии и фракционного газового анализа.

**Григорович Константин Всеволодович** - доктор технических наук, заведующий лабораторией диагностики материалов Института металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, руководитель Центра исследований материалов ИМЕТ-ЛЕКО.

Область научных интересов: газовый анализ и физико-химические исследования металлических расплавов.

Автор 60 печатных работ.

**Красовский П.В.** – научный сотрудник лаборатории диагностики материалов

**Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.**

Область научных интересов: газовый анализ и физико-химические исследования металлических расплавов.

Автор 10 печатных работ

**Трушникова А.С.** – вед. инженер лаборатории диагностики материалов Института металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН.

Область научных интересов: металло-

ведение  
Автор 5 печатных работ.

Служебные свойства металлов и сплавов, качество и эксплуатационные характеристики, во многом зависят от присутствия в них газовых и газообразующих примесей, к которым традиционно относятся водород, азот, кислород, а также сера и углерод. Основной особенностью газовых примесей является то, что они, являясь примесями внедрения, имеют значительную растворимость в жидком металле, превышающую их растворимость в твердом.

Кислород характеризуется чрезвычайно низкой растворимостью в твердом железе 0,001 - 0,002 ат. % (0,0003 - 0,0006 масс. %) при 850 °С. В жидком железе растворимость кислорода суще-

ственно повышается и достигает 0,56 - 0,59 ат. % при 1530 °С. Растворимость кислорода возрастает до 1,5 ат. % при повышении температуры до 1800-2000 °С. Существенная разница в растворимости кислорода в твердом и жидком металле является причиной выделения в процессах охлаждения и кристаллизации избыточных оксидных фаз – неметаллических включений, изменяющих служебные свойства металла. По степени влияния на служебные свойства сталей и сплавов особое место занимают оксидные неметаллические включения, являющиеся в большинстве случаев продуктами реакций раскисления. Состав неметаллических включений и конечное



содержание кислорода определяется используемыми раскислителями, их составом, количеством, последовательностью и способом их введения в расплав.

Неметаллические включения, содержащиеся в металле, оказывают решающее влияние на весь комплекс служебных свойств. Однако не только количество включений определяет свойства, но еще в большей степени влияет их природа, форма, размер и распределение в металле. Иногда даже несколько крупных включений или скопление более мелких может оказывать драматическое влияние на свойства материалов таких, например, как кордовая, инструментальная и рельсовая стали или высокопрочные сплавы. Проблема контроля неметаллических включений является вероятностной, т.е. основанной на оценке не только общего количества включений, но и влиянии критического размера включений, оценке влияния состава и распределения включений по размерам для сталей конкретного назначения, применении методик отбора достоверных проб и объективных методов исследования.

Для создания эффективной системы контро-

ля качества, прогноза свойств и количественной оценки чистоты стали необходимо знать:

- какие включения и какие их свойства (состав, критические размеры, форма, и их распределение в металле), в наибольшей степени влияют на свойства конкретных марок стали и сплавов;
- каким образом и какие параметры необходимо измерять и контролировать;
- какие методы аналитического контроля должны быть при этом использованы.

Для определения количества, размеров и вида неметаллических включений используются автоматизированные методы количественного металлографического анализа. Для анализа морфологии и состава включений используются методы локального рентгеноспектрального анализа с помощью микрозондов или способы электролитического выделения осадков с последующим анализом методами мокрой химии, петрографии и рентгеновской дифракции. В табл. 1 приведено сравнение различных методов анализа неметаллических включений в сталях с точки зрения экспрессности, достоверности получаемых результатов, преимуществ и недостатков методов.

Таблица 1

Сравнение различных методов анализа неметаллических включений в сталях

Метод исследования	Предмет анализа	Время анализа	Преимущества	Недостатки
Микрохимический	осадок	1 день	Химический состав	Трудоемкость, сложность и низкая точность
Электрохимическое осаждение с анализом осадка	образец 20-30 г.	2-3 дня	Анализ морфологии и состава включений	Трудоемкость, сложность, возможны потери части осадка
Металлографический, бальная оценка (напр. ГОСТ 1778-70)	шлиф, 10 см <sup>2</sup>	20 мин.	Быстрота	Влияние качества шлифа, трудоемкость и субъективность оценки
Автоматические анализаторы изображения	шлиф, 160 мм <sup>2</sup>	2-3 часа	Быстрота и представительность данных	Влияние качества шлифа, влияние настроек и типа анализатора
Локальный петрографический	шлиф		Структура и фазовый состав	
Рентгеновский микроанализ	шлиф	2-3 часа	Локальность, анализ состава и морфологии включений	Влияние качества шлифа, субъективность результатов
Оптическая PDV спектрометрия	шлиф 60 мм <sup>2</sup>	2-3 мин	Анализ Al, Ca во включениях, высокая экспрессность	Низкая точность, полуколичественные результаты
Газовый анализ	образец 1г.	1 мин.	Высокая экспрессность и точность	Только интегральные характеристики

**Химические методы анализа.** Методы анализа мокрой химии были разработаны много лет

назад. Концентрация элементов в растворах после растворения включений в настоящее время



определяется методами атомной абсорбции или индуктивно связанной плазмы (ICP). Недостаток метода - потери при растворении и значительная продолжительность анализа.

**Электрохимическое выделение включений и их последующий анализ.** Одним из эффективных методов исследования неметаллических включений является метод электролитического выделения включений из известного количества металла (100 г) с дальнейшим химическим и петрографическими исследованиями [1], анализом распределения по размерам, электронным микроскопическим исследованиям. Метод фоторассеяния применили авторы [2] для исследования распределения включений  $Al_2O_3$  после электрохимической экстракции включений. К недостаткам метода можно отнести сложность осаждения и отделения осадка, возможные потери при растворении образца (например  $CaO$ ), кроме того, значительная продолжительность анализа (2-3 суток). Методы выделения осадка дают, как правило, заниженные результаты из-за потерь в процессе выделения и анализа включений. Из-за перечисленных недостатков данный метод анализа в промышленности практически не используется.

**Металлографические методы.** Наиболее распространенным способом оценки загрязненности стали микровключениями при исследованиях на оптических микроскопах являются методы сравнения с эталонными шкалами. Такие методы определения степени загрязненности стали требуют высокой квалификации оператора и тщательного выбора критериев оценки металла плавки на основании оценок образцов. В настоящее время для контроля наибольшее распространение имеет оценка средним баллом и суммой баллов, иногда с учетом количества образцов с большими баллами или значений максимальных баллов (ГОСТ 1778-70, ASTM E 45, JIS 0555, DIN 50602, SS 111116 и т.д.). На основании результатов многолетнего опыта разработаны шкалы, в соответствии, с которыми загрязненность стали неметаллическими включениями, оценивается по бальной шкале по типу и количеству. Для исследований применяют подсчет всех наблюдаемых на шлифах включений выше определенного балла или размера (ГОСТ 1778-70). Одним из критериев оценки загрязненности плавки является число полей зрения со значениями выше определенного балла, отнесенное к площади  $10\text{ см}^2$ .

Однако полуколичественная оценка путем сравнения с эталонами различных шкал не дает

возможности получения объективных данных о количестве и статистическом распределении неметаллических включений в металле. В основе большинства методов подсчета включений лежат три основных метода классической количественной металлографии - точечный, линейный и измерение площади [3]. Основными недостатками данных методов является их существенная длительность и трудоемкость а также заметное влияние качества шлифов и квалификации оператора.

Следующим шагом в оценке качества металла методами металлографии стало внедрение автоматизированных методов анализа изображения, появление целого класса приборов, основанных на анализе телевизионного изображения получаемого со шлифа (например, Image Analyser 32 LECO). Анализ изображения основывается на возможности весьма точно различать включения по оттенкам серого цвета. Методы подсчета неметаллических включений позволяют определить число включений, площадь, занятую неметаллическими включениями, их объемную долю, линейные размеры включений, распределения включений по размерам и типам, число включений на единице площади или объема и т.д.

Применение анализаторов изображения позволило автоматизировать анализ НВ и практически исключить возможность влияния оператора на результаты анализа. Необходимо отметить, что важнейшей предпосылкой для получения хороших результатов металлографических измерений является хорошее качество поверхности шлифа. Метод приготовления шлифов может вносить значительные коррективы в результаты анализа (например, потеря включений оксидов кальция и выкрашивание твердых включений при полировке). Заметное влияние на результаты вносит использование оборудования и программного обеспечения различных производителей. Существует весьма значительная приборная ошибка при определении объемной доли неметаллических включений приборами типа «Квантимет», которая связана с различной чувствительностью их к границам неметаллических включений, зависящей от их формы, размера и типа, а также качества шлифов. Один из существенных недостатков металлографического метода - неизбежные потери части включений при шлифовке и полировке, ограничения по разрешающей способности прибора при анализе мелких включений, значительная трудоемкость и временные затраты.



**Микрорентгеноспектральные исследования.** Микрорентгеноспектральный анализ является тонким методом, обладающим весьма существенными возможностями количественного анализа неметаллических включений размером более 1 мкм. Применение методов микрорентгеноспектрального анализа неметаллических включений позволяет решить вопросы количественного и качественного анализа отдельных неметаллических включений. Этот анализ использует весьма сложную технику, требует значительных затрат времени и сохраняет все недостатки связанные с приготовлением шлифов. Проведение исследований при увеличениях более чем  $\times 200$  существенно ограничивает статистическую достоверность подсчета включений из-за ограничений по величине просмотренной площади шлифа и количества обнаруженных включений.

Метод локального анализа не может заменить интегральные методы оценки загрязненности стали неметаллическими включениями, так как позволяет исследовать только отдельные, выбранные оператором включения на выбранном участке шлифа объекта исследований, не давая объективной картины в целом. Микрорентгеноспектральному анализу должно предшествовать тщательное металлографическое исследование, указывающее на наиболее типичные неметаллические включения для данного образца.

**Спектральные методы.** В последнее время в литературе появились результаты применения спектральных методов для анализа оксидных неметаллических включений в стали. В работе [4] CRM (Франция) продемонстрировали использование эмиссионного PDA (искрового) спектрометра со специально разработанной программой для анализа в сталях содержаний алюминия и кальция, связанных в оксиды. Расчет проводится методом одновременного компьютерного анализа спектров импульсов с частотой 33 Hz нескольких элементов (Al, Ca) на площади шлифа 60 мм<sup>2</sup>. Метод показал весьма высокую экспрессность но недостаточную чувствительность и воспроизводимость результатов.

Сопоставление результатов подсчета объемной доли неметаллических включений на приборах типа «Квантимет», результатов электрохимического осаждения с последующим взвешиванием осадков и газового анализа, показывает существенно более высокую точность методов газового анализа и, при наличии данных о химическом составе включений, возможность получения из результатов газового анализа надежных данных об объемной доле включений [5]. Было

показано, что в зависимости от химического состава и дисперсности оксидов металлографическое определение, по сравнению с результатами газового анализа, может дать как потерю до 40 %, так и избыток до 60-90 % оксидов.

Все перечисленные методы анализа неметаллических включений обладают общим, весьма существенным недостатком - трудоемкостью и длительностью проведения исследований, что не позволяет использовать их для экспресс - контроля технологии.

**Использование электрохимических датчиков.** В последнее время в промышленности получили распространение методы экспресс контроля газовых примесей с помощью различных погружных зондов [6]. Первоначально с помощью электрохимических датчиков измеряли только содержание растворенного (активного) кислорода в жидком металле (например, выпускавшиеся в нашей стране заводом Эмитрон или зондов «Celox» компании ELECTRO-NITE). В настоящее время появились зонды для измерения в жидком металле содержания водорода («Hidris»), азота («Nitris») и углерода. Однако, при несколько более высокой экспрессности анализа, зонды, также как и метод отбора проб, обычно требуют остановки плавки и имеют меньшую точность измерений по сравнению с газоанализаторами и свою специфику применения. Результаты измерений показывают только содержание растворенного в расплаве кислорода, т.е. окисленности металла, и не дают информации о количестве экзогенных и эндогенных включений, находящихся в виде взвеси в расплаве. Хорошо известно, например, что при раскислении стали сильными раскислителями, такими как титан, алюминий, цирконий, кальций содержание растворенного кислорода в жидком металле не превышает 3- 5 ppm., тогда как общее содержание его в металле с учетом взвеси эндогенных и экзогенных оксидных включений достигает 20-30 ppm.

Информация о чистоте стали при использовании экспрессного анализа методом высокотемпературной экстракции в несущем газе на содержание общего кислорода, дает суммарное значение кислорода, содержащегося во включениях и растворенного в металле [7].

В работах [8-9] было показано, что при восстановительном плавлении в условиях монотонного нагрева (фракционном газовом анализе), становятся доступными для контроля новые параметры кривой скорости выделения CO из расплава, которые уже имеют непосредственное отношение к фазовому составу оксидных включений. В от-



личие от методов локального анализа, разработанных для изучения относительно небольшого числа частиц, ФГА позволяет экспрессно определить средний фазовый состав и количество кислорода в основных группах оксидных включений. По результатам ФГА массовая доля кислорода, находящегося в форме оксидов некоторого химического состава определяется через площадь пика на кривой газовой выделения  $\text{CO}_2$  (эвалограмме), который отвечает восстановлению включений данного типа:

$$O_{\text{окс}} = \frac{F}{w} \int_{t_n}^{t_k} I_{\text{CO}_2}(t) dt \quad (1)$$

где  $F$  – калибровочный фактор,  $w$  – масса образца,  $I_{\text{CO}_2}(t)$  – скорость поступления  $\text{CO}_2$  в ИК ячейку газоанализатора, выраженная в единицах прибора ТС-436 ЛЕКО,  $t_n$ ,  $t_k$  – времена начала и конца пика газовой выделения.

Альтернативная оценка той же величины методом количественной металлографии основана на принципе Кавальери-Акера, согласно которому доли данной структурной составляющей в объеме образца и на плоскости его сечения равны [3].

Массовое содержание кислорода, связанного в оксидные включения, по данным металлографического анализа может быть рассчитано по формуле:

$$O_{\text{окс, масс. \%}} = 100 \frac{S_{\text{част}} \rho_{\text{окс}} y M_{\text{O}}}{S_{\text{общ}} \rho_{\text{матр}} M_{\text{окс}}} \quad (2)$$

где  $S_{\text{общ}}$  – просмотренная площадь шлифа,  $S_{\text{част}}$  – суммарная площадь зафиксированных сечений частиц,  $\rho_{\text{окс}}$  – плотность оксидных включений,  $\rho_{\text{матр}}$  – плотность металлической матрицы,  $M_{\text{O}}$  – атомная масса кислорода,  $M_{\text{окс}}$  – атомная масса оксида,  $y$  – стехиометрический коэффициент при атоме кислорода в формуле оксида.

Целью данной работы было определение соответствия результатов различных методов контроля и выбор объективного критерия контроля чистоты стали. Рассмотрена проблема взаимной согласованности результатов разных методик.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения сравнительных исследований использовали образцы углеродистой стали (сталь 45), раскисленной алюминием, выпускаемой в качестве стандартного образца для газового анализа (ГСО СГ-1) [10]. Данный материал был выбран специально, так как общее содержание кислорода ( $0.0030 \pm 0.0005$  % масс.) и равномер-

ность распределения неметаллических включений определяются специальными требованиями.

Для исследования оксидных включений использовали методы ФГА и количественной металлографии. ФГА выполняли на приборе ТС-436 (Leco). Калибровку осуществили по стандартному образцу Standard JSS GS-2b (Япония). Анализ проводили со скоростью нагрева 1 - 2 К/сек. Определение проводилось по трем - пяти параллельным образцам. Результаты считывались из буфера прибора в виде ASCII файлов и далее обрабатывались с помощью программы OxSeP [11].

Исследование шлифов проводилось с помощью анализатора изображений IA-3001 (Leco) в полуавтоматическом режиме. Анализатор сканировал заданную площадь поверхности шлифа, фиксируя координаты полей зрения, проводил подсчет количества включений различных типов, расчет размеров и площадей сечений частиц. При этом оператор визуально следил за корректностью выполнения анализа, исключая дефекты шлифа, проверяя фокусировку, и правильность идентификации включений по уровням серого цвета.

Исследовали также образцы рельсовой и кордовой сталей различного производства. Металлографический анализ проводили при оптическом увеличении  $\times 100-500$  на площади от 10 до 150 мм<sup>2</sup>. Подсчет включений в сталях, подвергнутых деформации, проводили на продольных и поперечных шлифах.

Химический анализ включений в стандартном образце (ГСО СГ-1), выделенных методом электрохимического осаждения, показал (см. табл. 2), что основная доля кислорода в стали (68 %) находится в виде включений глинозема. Кроме того, присутствуют включения оксидов железа и кремния. Микрорентгеноспектральный анализ подтвердил преобладание включений глинозема.

Таблица 2

Состав неметаллических включений в стали 45 (СГ-1)

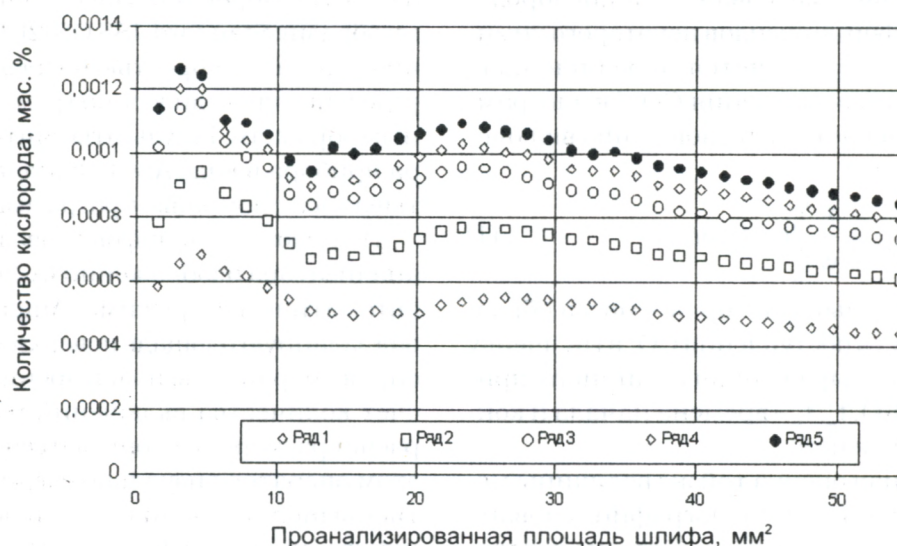
Вкл. общ.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO+CaO	MnO
0,127	0,0012	0,0089	0,0028	0,000017	0,00013

Подсчет включений оксида алюминия проводили на анализаторе изображения IA-3001 LECO по 1750 полям зрения при увеличении при увеличении  $\times 200$  на площади 54,4 мм<sup>2</sup> с разрешающей способностью порядка 0,5 мкм. Была определена объемная доля включений Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для разных размерных групп. Размерные группы выделялись по величине площади неметаллических



включений на поверхности шлифа. Были выделены группы следующих размеров:  $0.0 + 2.0 \text{ мкм}^2$ ;  $0.0 + 4.0 \text{ мкм}^2$ ;  $0.0 + 6.0 \text{ мкм}^2$ ;  $0.0 + 8.0 \text{ мкм}^2$ ;  $0.0 + 10.0 \text{ мкм}^2$ ; все обнаруженные включения. Доля всех обнаруженных включений  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составила

0,0034 %, что соответствует 0,00095 % масс. кислорода в металле (рис. 1). Обращает на себя внимание тот факт, что результаты металлографического анализа в значительной степени зависят от количества просмотренных полей зрения.



**Рис.1.** Результаты количественного анализа оксидных включений окиси алюминия в стали 45 на анализаторе изображения IA-3001. Размеры включений ( $\text{мкм}^2$ ): ряд 1 - от 0 до 2; 2 - от 0 до 4; 3 - от 0 до 6; 4 - от 0 до 8; 5 - все включения

Можно предположить, с учетом разрешающей способности оптического микроскопа и возможностей анализатора изображения, что часть мелких включений размером меньше  $0.5 \text{ мкм}$  не учитывалась при анализе включений и результаты несколько занижены, что соответствует представлениям о том, что содержание кислорода во включениях размером менее  $0.2 \text{ мкм}$  не превышает 2 % от его общего содержания.

Фракционный газовый анализ образцов ГСО

СГ-1 проводили на газоанализаторе ТС-436 фирмы LECO при линейном нагреве со скоростью нагрева  $2-3 \text{ К/с}$ . В табл. 3 приведены данные ФГА по 10 параллельным определениям со значениями среднеквадратичных отклонений СКО. В колонках представлены содержание общего кислорода, кислорода, связанного с поверхностью образца, кислорода, связанного в оксиды и количество кислорода в оксидах алюминия с характеристической температурой начала восстановления  $T_n$ , К.

**Таблица 3**

Результаты ФГА образцов стали 45 (ГСО СГ-1)

Образец, №	Кислород, ppm.			Оксиды алюминия	
	Общий	Поверхность	Сумма пиков	Кислород, ppm	$T_n$ , К
1	25,8	4,6	19,7	10,2	1865
2	26,9	5,9	19,2	9,6	1879
3	26,9	5,6	19,6	11,4	1874
4	25,3	5,5	16,9	9,9	1884
5	25,9	5,6	18,6	10,7	1857
6	21,6	2,9	15,5	9,4	1878
7	24,5	5,8	16,6	9,4	1866
8	22,7	3,8	17,1	9,6	1876
9	29,3	9,4	18,9	9,8	1877
10	24,9	4,9	18,1	10,5	1849
Среднее	25,4	5,2	18,0	10,1	1870
С.К.О.	2,2	0,7	1,4	0,6	11



Количество кислорода, связанного во включения глинозема, по результатам ФГА составляет 79 % общего количества кислорода, что коррелирует с результатами химического анализа, с учетом ошибки метода. Сравнение величин стандартных отклонений результатов фракционного анализа показывает их существенно меньшие значения при определении количеств кислорода в оксидной фазе и во включениях глинозема (1.4 и 0.6 ppm, соответственно) по сравнению с результатом анализа общего содержания кислорода.

Сравнение результатов показывает, что по данным количественного химического анализа содержание кислорода, суммированное по всем оксидным включениям, завышено на 10 ppm по сравнению с аттестатованным значением общего кислорода в ГСО СГ-1. Точность определения объемной доли неметаллических включений на анализаторе изображения зависит от просмотренной площади шлифа, чувствительности прибора к границам неметаллических включений и качества приготовления шлифов. Метод фракционного газового анализа с точностью более высокой, чем в случае химического анализа (1.4 ppm.), позволяет рассчитывать количество алюминия, связанного в оксиды алюминия, и объемную долю оксидов алюминия в металле.

Однако металлография остается незаменимым методом обнаружения крупных неметаллических включений, оказывающих определяющее влияние на эксплуатационные свойства изде-

лий. В качестве одного из примеров приведем результаты исследований образцов рельсов одного производителя, но двух различных партий, К95 и К77, проходивших испытания в экспериментальном кольце ВНИИЖТ и показавших большое различие в эксплуатационной стойкости по причине возникновения контактно-усталостных дефектов. Причиной образования такого рода дефектов могут быть мелкие, расположенные в строчку, или единичные крупные, превышающие критический размер, равный 30 мкм, недеформируемые включения [12]. По величине общего содержания кислорода, полученного методом экстракции в несущем газе, в образцах рельсовой стали (партии К95 – 0.00482 % масс. и партии К77 – 0.00433 % масс.) различие не превышает 10 % отн. Бальная оценка загрязненности включениями, выполненная по ГОСТ Р 51685-2000 не выявила существенной разницы между образцами. В образовании контактно-усталостных дефектов определяющим фактором является наличие в металле недеформируемых оксидных включений с высоким содержанием глинозема.

Использование автоматического анализатора изображения дает возможность выявлять различия в содержании неметаллических включений, нивелируемые при использовании балльных оценок ГОСТов, применяемых в заводских лабораториях (например, ГОСТ Р 51685-2000). На рис. 2 приведены гистограммы распределения по размерам недеформируемых неметаллических включений в образцах рельсовых сталей партий К95 и К77.

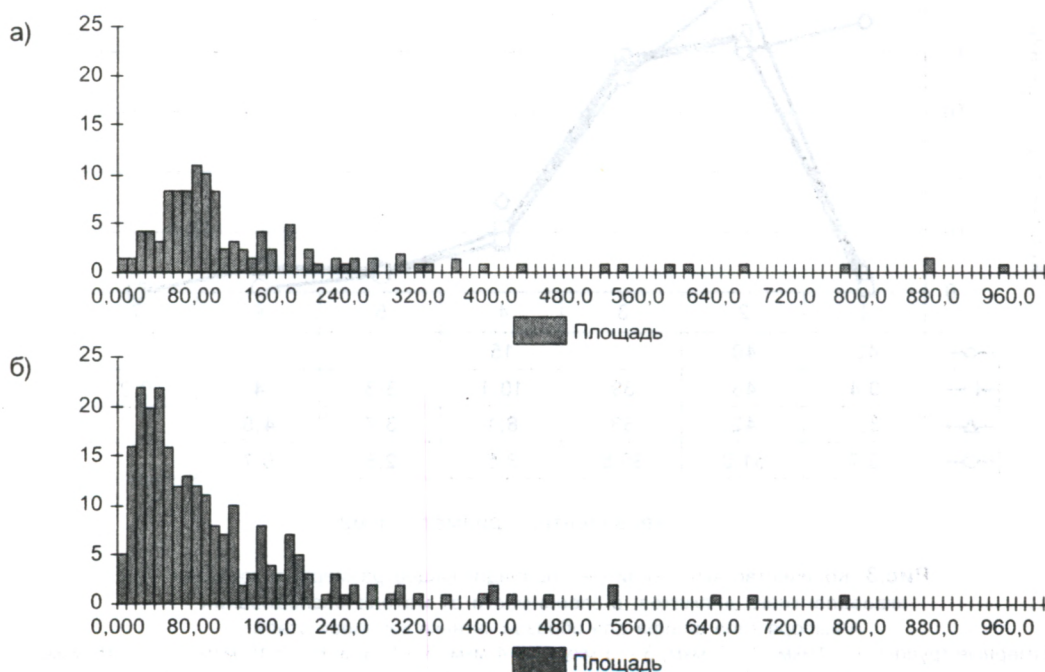


Рис.2. Гистограммы распределения площадей недеформируемых неметаллических включений по размерным группам в образцах рельсовой стали; на оси ординат – количество неметаллических включений, шт.; а – образец К95, б – образец К77



Обращает на себя внимание тот факт, что в образце К 95, по сравнению с образцом К 77, присутствует большее количество недеформируемых включений, площадь которых больше 300 мкм<sup>2</sup> (17 и 14 соответственно).

Фракционный газовый анализ образцов рельсовой стали К95, К77 показал, что количество кислорода, содержащееся в высокоглиноземистых включениях, равно 15,0 % масс. и 2,9 % масс. для образцов стали К95 и К77, соответственно. Эти данные подтверждают зависимость между стойкостью рельсов к образованию контактно-усталостных дефектов и содержанием в них глинозема.

Крупные неметаллические включения представляют наибольшую опасность и для кордовой стали. Они вызывают обрывы проволоки при свивке металлокорда, когда к проволоке прикла-

дывают изгибающие и крутящие нагрузки. Количество обрывов по причине неметаллических включений может достигать до 80 %. Наиболее опасными так же являются включения с высоким содержанием  $Al_2O_3$  [13]. Поэтому важно знать не только размер содержащихся включений, но и иметь сведения об их химическом составе. Электронный микроскоп, снабженный микрозондом - тонкий инструмент для обнаружения и идентификации химического состава включений. Но по сравнению с методом оптической металлографии он позволяет получить ограниченную информацию о чистоте стали. В табл.4 и на рис.3 приведено сравнение данных подсчета включений на электронном (методика PIRELLI) и оптическом микроскопах на образцах катанки кордовой стали.

Таблица 4

Результаты исследований образцов кордовой стали, проведенных на растровом электронном микроскопе и оптическом микроскопе OLYMPUS, снабженном анализатором изображения IA 32 фирмы LECO

№ образца	Электронный микроскоп						Оптический микроскоп OLYMPUS					
	Кол-во полей зрения	Кол-во включений	Плотность, вкл/мм <sup>2</sup>	Размер НВ, мкм			Кол-во полей зрения	Кол-во включений	Плотность, вкл/мм <sup>2</sup>	Размер НВ, мкм		
				до 4	5-8	>9				до 4	5-8	>9
1	59	9	3,47	5	2	-	480	112	1,94	71	24	17
6	37	19	11,67	15	3	1	558	564	8,42	269	282	13
9	50	14	6,36	9	5	-	576	552	8,00	226	247	79

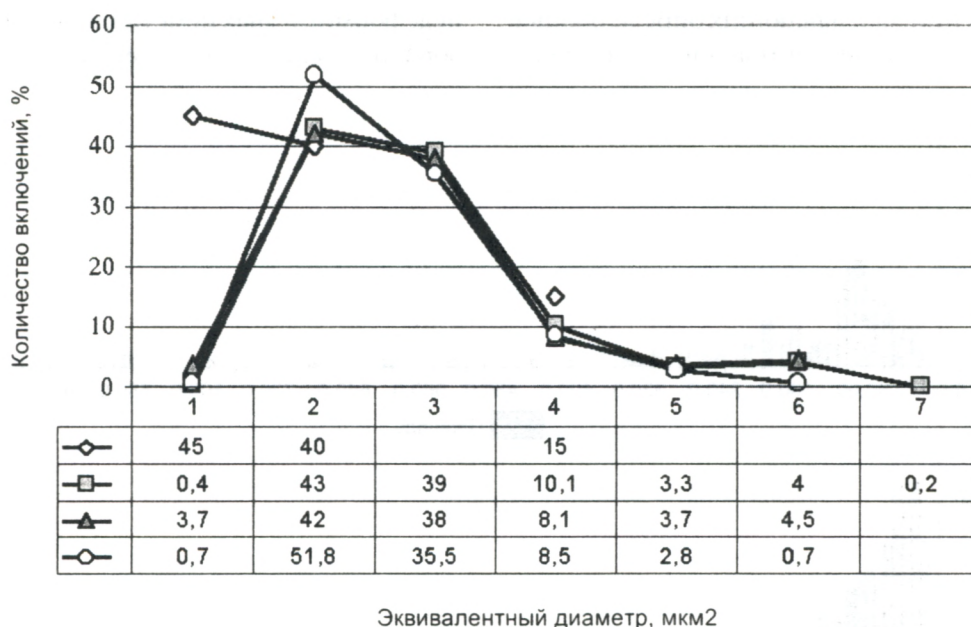


Рис.3. Количество включений (%), принадлежащее размерным группам эквивалентного диаметра, в зависимости от метода исследования и выбора типа шлифа для образца катанки кордовой стали:

размерные группы: 1 – 1 мкм; 2 – 2 мкм; 3 – 3 мкм; 4 – 4 мкм; 5 – 5 мкм; 6 – 6-10 мкм; 7 – 11-15 мкм;  
методы исследования: ◇ - электронный микроскоп; ■, ▲, ○ - оптический микроскоп;  
тип шлифа: ■ - продольный шлиф; ▲, ○ - поперечные шлифы.



Видно, что результаты, полученные на оптическом микроскопе, дают более представительную информацию о содержании крупных включений, что связано со значительно большей проанализированной площадью шлифа.

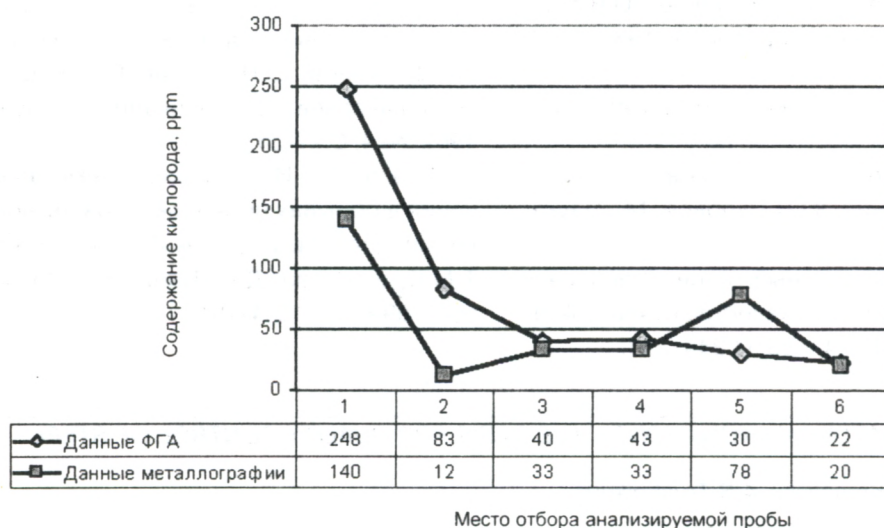
Значение плотности включений на единице площади является сдаточной характеристикой при приемке кордовой катанки. Но эта величина будет характеризовать чистоту стали лишь в том случае, если она будет рассчитана на каждую из размерных групп включений, поскольку наибольшее влияние на качество металла оказывают недеформируемые включения размером больше критического, а не общая плотность включений.

Данные о содержании включений в деформированном металле можно получать анализом продольных и поперечных шлифов. Выбор метода и объекта исследований особенно важен, если целью исследования являются деформируемые включения.

Например, в образцах катанки контролируют количество и распределение по размерным группам слабдеформируемых и недеформируемых включений. На рис. 3 приведено сопоставление результатов подсчета неметаллических включений различными методами: с помощью оптического микроскопа с анализатором изображения IA-3001 и растрового электронного микроскопа. На

оптическом микроскопе были исследованы продольные и поперечные шлифы, на электронном – продольные. Полученные зависимости говорят о сопоставимости результатов. Но при исследовании продольного шлифа с помощью метода оптической металлографии удалось обнаружить более крупные включения, принадлежащие размерной группе 11-15 мкм, тогда как на поперечных шлифах включений этой группы обнаружено не было.

Метод количественной металлографии очень чувствителен к качеству шлифа, а его результаты сильно зависят от вероятности попадания на исследуемую поверхность крупных, имеющих неравномерное распределение в объеме металла, включений. Крупные включения, по сравнению с мелкими, содержат основное количество кислорода. Поэтому, воспользовавшись зависимостью (2) нельзя с большой точностью определить содержание кислорода, связанного во включения, однако порядок величины определить можно. На рис. 4 приведено сопоставление данных о количестве кислорода в пробах жидкого и твердого металла по результатам ФГА на ТС-436 фирмы LECO и металлографического анализа на анализаторе IA-32. Видно, что данные для литых проб отобранных из жидкого металла имеют сильное расхождения из-за вероятностного характера выявления включений на поверхности шлифа.



**Рис.4.** Сравнение результатов определения общего содержания кислорода в образцах кордовой стали на разных стадиях производства по данным фракционного газового анализа и металлографии; 1-5 - пробы из жидкого металла, 6 – катанка.

Как следует из табл.3 значения стандартных ошибок определения кислорода в пиках имеют порядок десятых ppm, что свидетельствует о высокой сходимости результатов ФГА. Приведенные

данные указывают на удовлетворительное соответствии результатов независимых методик, подтверждающее правильность определения концентрации кислорода в форме оксидных вклю-



чений в металлической матрице. Таким образом, к основным достоинствам метода фракционного газового анализа относятся возможность получения статистически достоверные характеристики чистоты стали по результатам исследования большого числа оксидных частиц, высокая степень автоматизации аналитического цикла и низкая трудоемкость.

При одинаковом общем содержании кислорода в металле и достаточно высокой сходимости результатов фракционного газового анализа объемная доля металлографически определяемых оксидов может различаться на 50 – 100 %, в зависимости от состава и формы кривой распределения включений по размерам. Рассмотренный экспе-

риментальный материал позволяет сделать вывод о более высокой точности ФГА по сравнению с классическим химическим анализом и методом количественной металлографии для решения указанных задач. Вместе с тем, необходимо подчеркнуть, что для получения надежной и объективной информации о чистоте стали по оксидным включениям необходимо совместно использовать методы количественной металлографии рентгеновского микроанализа и фракционного газового анализа. Поэтому стандартной характеристикой качества стали должны служить результаты количественных металлографических определений включений на анализаторах изображения и результаты фракционного газового анализа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лукашевич-Дуванова Ю.Т. Шлаковые включения в железе и стали, М. 1952.
2. Sugimoto K. Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries Proceedings of 6 International conference, Luxembourg, 1999. 745 p.
3. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1970. 376 с.
4. Sabot R. Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries Proceedings of 6 International conference, Luxembourg, 1999. 745 p.
5. Штремель М.А. О взаимном соответствии характеристик загрязненности стали неметаллическими включениями / М.А.Штремель, Ю.И.Фадеев, О.В.Максимова и др. // Заводская лаборатория, 1987. № 7. С.23-28.
6. Fisher W.A., Janke D. // Arch. Eisenhuttenwes. 1969. № 40. P.837-841.
7. Вассерман К.Н. Определение газов в металлах / К.Н.Вассерман, Л.Л.Кунин, Ю.Н.Суровой. М.: Наука, 1976. 338 с.
8. Григорович К.В. Фракционный газовый анализ – новое направление в контроле качества стали // Аналитика и контроль. 2000. Т.4, №3. С.244-251.
9. Grigorovitch K.V. Fractional Gas Analysis. Basic Principles and Application in Steel Quality / K.V.Grigorovitch, P.V.Krasovskii, A.S.Krylov // Proceedings of the Fiftieth Chemists Conference. British Steel plc. U.K. Steel Association, 1999. P.129-132.
10. Шубина С.Б. Точность определения кислорода и азота в сталях методами восстановительного плавления / С.Б.Шубина, В.В.Покидышев, М.Е.Трофимова // Заводская лаборатория, 1990. № 12. С.16-18.
11. Grigorovitch K.V. Proceeding of the 6 SETAS Conference / K.V.Grigorovitch, A.M.Katsnelson, A.S.Krylov, A.V.Vvedenskii. Luxembourg, 1995. P.527-532.
12. Баулин И.С. Исследование механизма контактно-усталостных повреждений рельсов / И.С.Баулин, В.Н.Дьяконов, О.Н.Ускова, Е.А.Шур, А.Д.Конюхов, Л.У.Афанасьев, А.В.Великанов // Вестник ВНИИ ЖТ, 1962. № 4, С.27-31.
13. Исаков С.А. Исследование неметаллических включений в обрывах проволоки, возникающих при свивке металлокорда / С.А.Исаков, Л.А.Бердикулова, Т.М.Кудрявцева, Д.С.Лучшева // Литье и металлургия, 1999. № 3. С.47-54.

\* \* \* \* \*

#### ANALYSIS OF NON-METALLIC INCLUSIONS - THE BASIS FOR QUALITY CONTROL OF STEEL AND ALLOYS

K.V.Grigorovitch, P.V.Krasovsky, A.S.Trushnikova

*The article reviews the methods of analysis of steel purity by non-metallic inclusions. It considers a problem of mutual coordination of results received by the methods of chemical analysis of electrochemically precipitated inclusions, microroentgen spectral analysis, quantity metallography and fractinon gas analysis.*